

文章编号: 1001-8719(2007)05-0105-06

物料阶跃变化下的本体法环管式丙烯聚合过程模拟

SIMULATION FOR BULK PROPYLENE POLYMERIZATION IN LOOP REACTOR WITH THE STEP CHANGE IN FEED FLOW RATE OF MATERIAL

罗正鸿, 郑屹, 温少桦

LUO Zheng-hong, ZHENG Yi, WEN Shao-hua

(厦门大学 化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

摘要: 采用机理建模方法对环管反应器中丙烯液相本体聚合过程进行了模型化研究, 建立了环管反应器内丙烯液相本体聚合的微观动态模型。采用该微观动态模型, 考察了非稳态操作条件下物料阶跃变化时, 环管反应器的主要物料进料量对丙烯聚合过程的影响。结果表明, 随丙烯进料量增加, 体系转化率降低, 聚合物的质均相对分子质量和熔融指数变化不大; 对催化剂进料量的阶跃变化而言, 随着催化剂进料量增加, 体系转化率增加, 质均相对分子质量和熔融指数的变化较小; H_2 进料量的改变不会使体系转化率发生变化, 但是随着 H_2 进料量的增加, 产品质均相对分子质量降低。

关键词: 丙烯液相本体聚合; 环管反应器; 动态模型; 物料阶跃变化

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

Abstract: The liquid phase bulk propylene polymerization in loop reactor was simulated based on the propylene polymerization mechanism. According to the analysis for the mechanism of the bulk propylene polymerization, a dynamic micro-model for liquid phase bulk propylene polymerization in loop reactor was proposed. Moreover, the proposed model was applied to investigate the effects of the step changes in feed flow rate of materials, including propylene, catalyst and hydrogen, on the polymerization under non-steady condition. The results showed that the simulated conversion decreased, and the mass average relative molecular mass and the melt index of polymer were almost constant with the step increasing of the feed flow rate of propylene. With the step increasing of the feed flow rate of catalyst, the conversion increased, and the mass average relative molecular mass and the melt index of polymer changed a little. However, the feed flow rate of hydrogen had no effect on the conversion, but the mass average relative molecular mass of polymer decreased with the step increasing of the feed flow rate of hydrogen.

Key words: liquid phase propylene polymerization; loop reactor; dynamic model; step change of feed

聚丙烯(PP)性能优异、原料来源丰富, 已成为发展最快的一种通用树脂^[1]。近 40 年来, PP 的生

产工艺不断进步, 由最初的浆料法发展到目前广泛使用的液相本体法和气相法。自 1980 年高效载体催

收稿日期: 2006-11-22

基金项目: 国家自然科学基金(20406016)和中国石油化工股份有限公司项目(x505029)资助

通讯联系人: 罗正鸿, E-mail: luozh@xmu.edu.cn

化剂在本体聚合装置上应用以来,液相本体聚合工艺越来越受到人们的重视并得到迅速发展,已成为我国 PP 工业中的主要生产工艺。液相本体法工艺所采用的反应器主要是环管反应器。

1961 年 Philips 公司首次应用了环管式聚合釜生产 PP。环管内液体以较高的速度流动、达到较充分的混合。环管带有夹套,以水为冷媒带走聚合反应放出的热量。目前,我国引进和建设了不少以 Spheripol 工艺(环管液相本体聚合)为主的生产装置^[2]。

就我国引进技术的剖析而言,范顺杰等^[3]、韦建利等^[4]以聚丙烯连续搅拌釜反应器为研究对象,建立了丙稀聚合机理模型,可以实时预报聚丙烯熔融指数(MI)。崔波等^[5-6]以国内某厂的 PP 环管反应器为研究对象,建立了物热衡算数学模型,得到了稳态条件下固含率(转化率)、物料浓度等参数在反应器内沿物料流动方向上的分布。在国外有关丙烯聚合机理研究方面,Zacca 等^[7]提出了 1 个描述环管反应器的通用聚丙烯反应机理,并建立了微观数学模型。近年来,笔者所属课题组较为系统地研究了丙烯在液相环管反应器中的聚合行为^[8-11],包括参照文献^[5-6]并以国内某厂的环管丙烯聚合反应器为建模对象建立的稳态条件下的宏观模型^[8-9];采用机理建模法建立了 PP 本体液相环管反应器的微观动力学模型,利用该微观模型分别模拟了稳态及非稳态条件下的环管内丙烯均聚动力学^[10-11]。其中,笔者着重模拟了几种典型的动态操作过程^[11](停车、开车、产品牌号切换)。而实际工业生产过

程的动态过程不仅是以上几类,还包括各种宏观工艺条件变化所引起的动态过程,并且典型的动态操作过程和其它的动态过程是相互关联的,比如优化的产品牌号切换过程就是通过宏观工艺条件变化来实现的。因此,完全有必要模拟包括物料阶跃变化时所引起的动态聚合过程特征。

笔者针对环管中液相本体法(Spheripol 工艺)的丙烯聚合过程进行模型化研究,模拟反应器内输入物料发生阶跃性变化所引起聚合动力学变化,得到丙烯、催化剂和 H₂ 进料量发生阶跃性变化时,体系转化率、聚合物质均相对分子质量和熔融指数的变化规律。

1 环管反应器及丙烯聚合机理

Spheripol 工艺中核心装置是环管反应器^[8-9]。丙烯在环管反应器内的聚合为配位阴离子聚合,合适的基元反应主要由链引发、链增长、链终止等组成。在本研究中,所采用的丙烯聚合机理(基元反应)是笔者在模拟稳态及非稳态条件下的环管内丙烯均聚动力学过程中采用的机理^[10-11]。

2 微观动态数学模型

本研究的目的是利用模型模拟环管反应器内输入物料发生阶跃性变化时所引起的丙烯聚合动力学变化特征。采用的微观动态模型(直接以矩方程组表示)如式(1)~(6)所示。更详细的建模过程见文献[10-11]。

$$\frac{d_0}{dt} = k_{im}[C^*]/[M] - (k_{trM}[M] + k_{trH}[H_2] + k_{trA}[AlR_3] + k_d)_0 + \frac{q_{0f} - q_0}{V} \quad (1)$$

$$\frac{d_1}{dt} = k_{im}[C^*]/[M] + k_p[M]_0 - (k_{trM}[M] + k_{trH}[H_2] + k_{trA}[AlR_3] + k_d)_1 + \frac{q_{1f} - q_1}{V} \quad (2)$$

$$\frac{d_2}{dt} = k_{im}[C^*]/[M] + k_p[M](_0 + 2_1) - (k_{trM}[M] + k_{trH}[H_2] + k_{trA}[AlR_3] + k_d)_2 + \frac{q_{2f} - q_2}{V} \quad (3)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = (k_{trM}[M] + k_{trH}[H_2] + k_{trA}[AlR_3] + k_d)_0 + \frac{q_{\mu_0f} - q_{\mu_0}}{V} \quad (4)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = (k_{trM}[M] + k_{trH}[H_2] + k_{trA}[AlR_3] + k_d)_1 + \frac{q_{\mu_1f} - q_{\mu_1}}{V} \quad (5)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = (k_{trM}[M] + k_{trH}[H_2] + k_{trA}[AlR_3] + k_d)_2 + \frac{q_{\mu_2f} - q_{\mu_2}}{V} \quad (6)$$

对丙烯单体、催化剂、H₂ 和 AlR₃ 作物料衡算,可以得到微分方程组(式(7)~(10)):

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_{im}[C^*]/[M] - (k_p + k_{trM})[M]_0 + \frac{q[M]_f - q[M]}{V} \quad (7)$$

$$\frac{d[C^*]}{dt} = (k_{trM}[M] + k_{trH}[H_2] + k_{trA}[AlR_3])_0 - k_{im}[C^*]/[M] - k_d[C^*] + \frac{q[C^*]_f - q[C^*]}{V} \quad (8)$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = -k_{trH}[H_2]_0 + \frac{q[H_2]_f - q[H_2]}{V} \quad (9)$$

$$\frac{d[AlR_3]}{dt} = -k_{trA}[AlR_3]_0 + \frac{q[AlR_3]_f - q[AlR_3]}{V} \quad (10)$$

对方程(1)~(10)联立求解, 再结合转化率(固含率, x)和 PP 质均相对分子质量(A)的定义式, 即可得到 x 和 A 。工业上, 环管反应器中 PP 质均相对分子质量、丙烯转化率和 PP 熔融指数(B , g/(10 min))存在如下关系^[10-11]:

$$A = A_{C3} \frac{2 + \mu_2}{1 + \mu_1} \quad A_{C3} \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (11)$$

$$\frac{x}{910} + \frac{1-x}{408} = \frac{1}{10} \quad (12)$$

$$\lg B = 18.56 - 3.36 \lg A \quad (13)$$

在式(1)~(12)中, M 为丙烯单体, C^* 为催化剂活性中心, AlR_3 为烷基铝, k 为各基元反应速率常数; k 的下标: iM 为链引发, p 为链增长, trM 为向 M 的链转移, trH 为向 H_2 的链转移, trA 为向 AlR_3 的链转移, d 为链终止; A_{C3} 为丙烯的摩尔质量, kg/mol; ρ 为环管中反应物料的密度, kg/m³; q 为体积流量, m³/s; t 为反应时间, s; μ_i 为反应器内死聚物浓度的 i 阶矩 ($i=0, 1, 2$), kmol/m; i 为反应器内活聚物浓度的 i 阶矩 ($i=0, 1, 2$), kmol/m; 下标 f 为进料。

3 结果与讨论

物料进料量阶跃变化模拟主要考察输入变量, 如丙烯进料量、催化剂进料量和 H_2 进料量单独发生脉冲变化时, 模型输出变量, 如丙烯浓度、催化剂浓度、 H_2 浓度、转化率、PP 质均相对分子质量、PP 熔融指数等的响应情况。

进行模拟时首先应确定动力学参数及必要的物性参数。其中, 采用 Zacca 等^[12]的动力学参数, 依据主要参数 k_{iM} 、 k_p 、 k_{trH} 、 k_d 对丙烯转化率的影响进行修正。具体数值见文献[10-12]。物性参数数值视具体的模拟对象而变。以福建炼油化工有限公司丙烯聚合装置为具体模拟对象, 采集 T30S 牌号的工业数据。分别改变丙烯进料量、催化剂进料量和 H_2 进料量 $\pm 5\%$, 考察环管中各主要物料浓度的变化和生产指标的变化。其对应的工业工艺条件列于表 1。根据表 1 数据进行物性计算, 将计算结果(模型物性参数)及选定的动力学参数^[10-12]输入到模型中即可进行模拟计算。

表 1 现场采集的工艺参数

Table 1 The technical parameters in industry

| Grade | Date | $q_m/(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$ | | | |
|-------|----------|---------------------------------------|----------|-------|---------|
| | | Propylene | Catalyst | H_2 | AlR_3 |
| T30S | 05-02-13 | 21329 | 0.65 | 0.69 | 3.12 |
| | 05-05-18 | 25671 | 0.58 | 0.82 | 3.80 |

q_m — Mass quantity of flow

3.1 丙烯进料量阶跃变化时的模拟情况

图 1 为丙烯进料量发生阶跃变化时丙烯质量流量、催化剂浓度、 H_2 浓度的动态响应情况。图 2 为丙烯进料量发生阶跃变化时丙烯转化率、PP 质均相对分子质量和熔融指数的动态响应情况。由图 2 可知, 当丙烯进料量在 5000 s 阶跃增加 5% 时, 转化率开始下降, PP 质均相对分子质量上升。由于丙烯进料量的增加, 反应物料中未反应的丙烯增多, 导致体系转化率下降; 由于丙烯进料量增加, 反应进

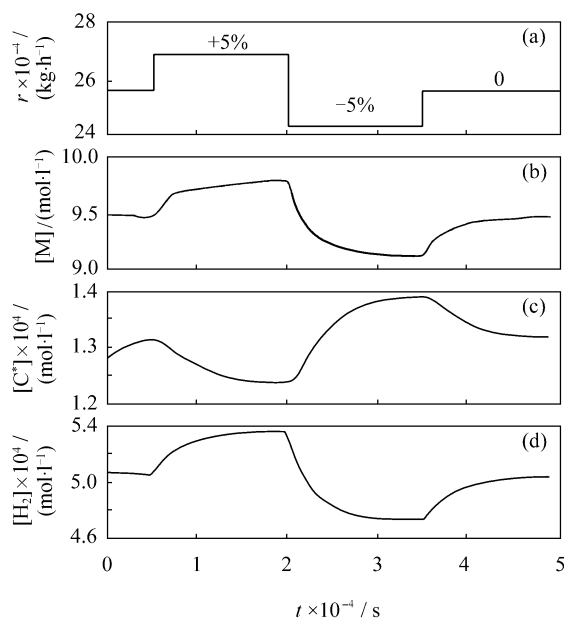


图 1 丙烯进料量阶跃变化对物料的影响

Fig. 1 The response of material concentration during the step change in feed flow rate of propylene

- (a) Change of propylene feed flow rate r ;
- (b) Change of propylene concentration $[M]$;
- (c) Change of catalyst concentration $[C^*]$;
- (d) Change of hydrogen concentration $[H_2]$

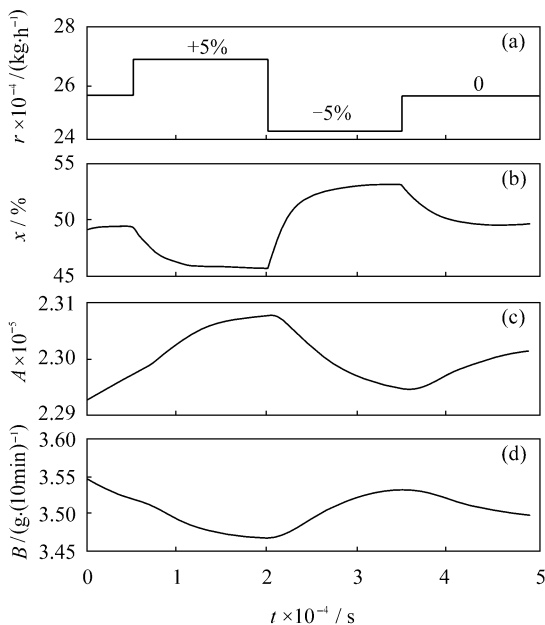


图 2 丙烯进料量阶跃变化对生产指标的影响

Fig. 2 The response of productive targets during the step change in feed flow rate of propylene

- (a) Change of propylene feed flow rate r ;
 (b) Change of conversion x ;
 (c) Change of mass average relative molecular mass A ;
 (d) Change of melt index B

料体积增大, $[M]$ 不变, 而 $[C^*]$ 、 $[H_2]$ 、 $[AlR_3]$ 变小, 导致 PP 质均相对分子质量上升, 可通过式(11)解释, 式(11)中 μ_1 、 μ_2 分别为反应器内死聚物浓度的 1、2 阶矩, 这些变量取值受 $[M]$ 、 $[C^*]$ 、 $[H_2]$ 、 $[AlR_3]$ 影响^[10-11]。图 1 中显示的丙烯浓度 $[M]$ 变化响应不符合实际的情况。丙烯进料量在 $\pm 5\%$ 变化时, PP 质均相对分子质量和熔融指数的变化幅度较小, 可见丙烯进料量的大小对聚合物质均相对分子质量和熔融指数的影响不大。

3.2 催化剂进料量阶跃变化时的模拟情况

图 3 为催化剂进料量发生阶跃变化时丙烯质量流率、催化剂浓度、 H_2 浓度的动态响应情况。图 4 为催化剂进料量发生阶跃变化时转化率、PP 质均相对分子质量和熔融指数的动态响应情况。

由图 3 可知, 当催化剂进料量增加时, 反应物料中催化剂浓度随之增加; 催化剂浓度增加, 则丙烯聚合速率增大, 反应加快, 丙烯消耗量加大, 所以丙烯浓度下降; 向 H_2 的链转移速率随着催化剂浓度的增大而增大, H_2 的消耗速率增加, 因此 H_2 浓度下降。由图 4 可知, 催化剂进料量增加时, 因

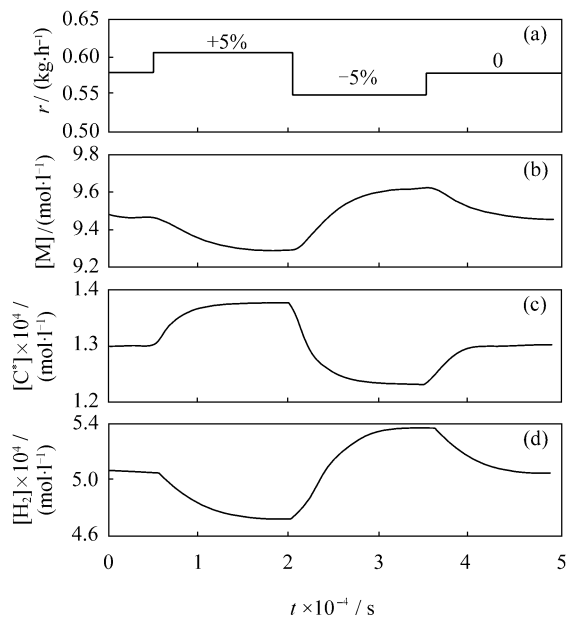


图 3 催化剂进料量阶跃变化对物料的影响

Fig. 3 The response of material concentration during the step change in feed flow rate of catalyst

- (a) Change of propylene feed flow rate r ;
 (b) Change of propylene concentration $[M]$;
 (c) Change of catalyst concentration $[C^*]$;
 (d) Change of hydrogen concentration $[H_2]$

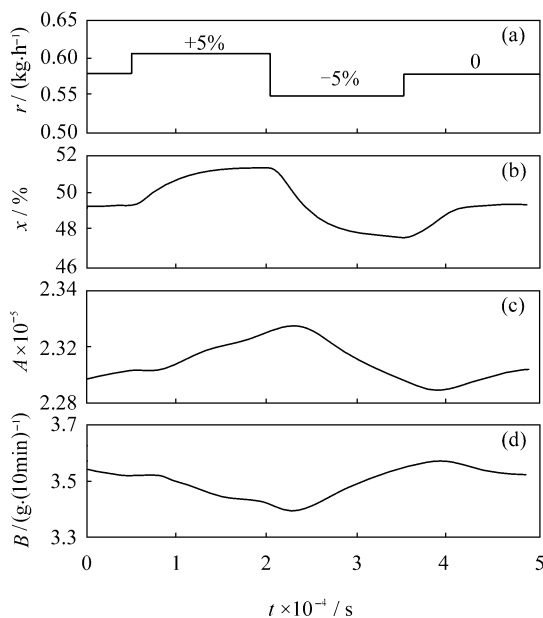


图 4 催化剂进料量阶跃变化对生产指标的影响

Fig. 4 The response of productive targets during the step change in feed flow rate of catalyst

- (a) Change of propylene feed flow rate r ;
 (b) Change of conversion x ;
 (c) Change of mass average relative molecular mass A ;
 (d) Change of melt index B

为聚合速率增大导致聚合物的生成速率增大, 聚合物增多, 则转化率增大; 聚合物均相对分子质量增大是由于链增长速率随着催化剂浓度的增加而增大, 导致聚合物的平均相对分子质量的增加, 但是从图4可以看出, PP质均相对分子质量和熔融指数的变化范围不大, 说明催化剂进料量的大小对聚合物均相对分子质量和熔融指数的影响不大。

3.3 H₂ 进料量变化时的模拟情况

图5为H₂进料量发生阶跃变化时丙烯质量流速、催化剂浓度、H₂浓度的动态响应情况。从图5可以看出, 丙烯浓度和催化剂浓度不随H₂进料量

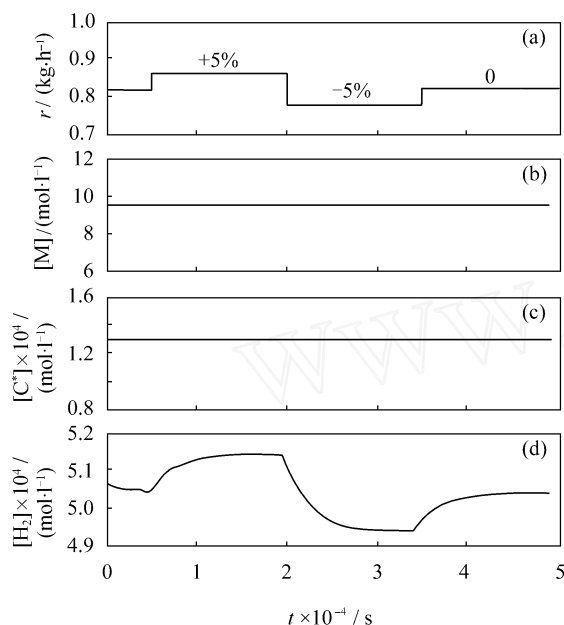


图5 H₂ 进料量阶跃变化对物料的影响

Fig. 5 The response of material concentration during the step change in feed flow rate of hydrogen

- (a) Change of propylene feed flow rate r ;
- (b) Change of propylene concentration $[M]$;
- (c) Change of catalyst concentration $[C^*]$;
- (d) Change of hydrogen concentration $[H_2]$

子质量降低。

4 结 论

在对丙烯聚合机理分析的基础上, 基于质量作用定律, 建立了非稳态操作条件下的丙烯本体液相环管反应器中动态模型; 采用动态模型考察了物料阶跃变化时, 环管反应器的主要物料进料量对丙烯聚合过程的影响。

(1) 在非稳态操作条件下, 丙烯进料量阶跃增

的改变而改变; H₂ 进料量增大时, 环管反应器内的H₂ 体积增大, 根据液相丙烯和H₂ 的汽-液平衡关系可知, 向液相丙烯扩散的H₂ 分子数增多, 则液相丙烯中的H₂ 浓度增加。图6为H₂ 进料量发生阶跃变化时转化率、PP质均相对分子质量和熔融指数的动态响应情况。由图6可知, 当H₂ 进料量增加时, 丙烯的转化率不随之发生改变, PP质均相对分子质量减小。H₂ 是PP质均相对分子质量的调节剂, 当H₂ 浓度增加时, 丙烯链向H₂ 链转移的速率增大, 发生转移后的丙烯链不能再进行链增长反应, 丙烯链所含的丙烯单体数目少, PP质均相对分

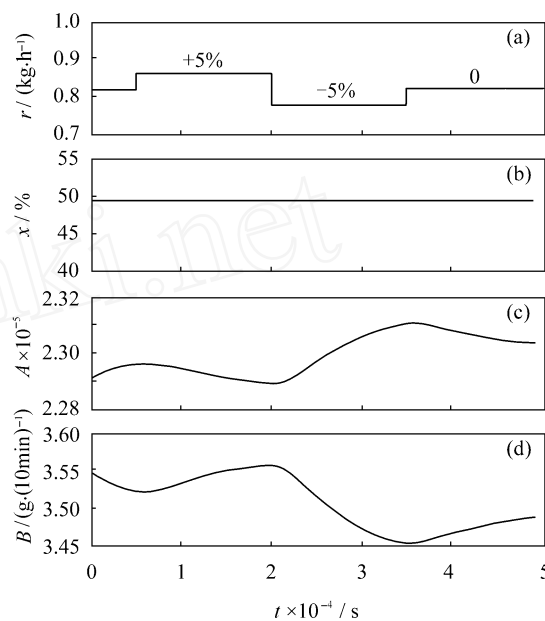


图6 H₂ 进料量阶跃变化对生产指标的影响

Fig. 6 The response of productive targets during the step change in feed flow rate of hydrogen

- (a) Change of propylene feed flow rate r ;
- (b) Change of conversion x ;
- (c) Change of mass average relative molecular mass A ;
- (d) Change of melt index B

加时, 体系中丙烯转化率减少, 而PP质均相对分子质量和熔融指数变化不大;

(2) 随着催化剂进料量阶跃性的增加, 体系中丙烯转化率增大, PP质均相对分子质量和熔融指数的变化幅度较小;

(3) 随着H₂ 进料量的阶跃性改变, 体系中丙烯转化率不会发生变化, 但是随着H₂ 进料量的增加, 液相氢浓度相应增加, PP质均相对分子质量降低。

参 考 文 献

- [1] 张雪珍. 聚丙烯工艺及产品开发展新进展[J]. 石油化工, 2003, 32(7): 615 - 619. (ZHANG Xue-zhen. Progress of polypropylene[J]. Petrochemical Technology, 2003, 32(7): 615 - 619.)
- [2] 蒋京波, 徐用懋, 范顺杰. 本体法环管式丙烯聚合过程建模和 MFR 预报[J]. 系统仿真学报, 2001, 13(增刊): 21 - 23. (JIANG Jing-bo, XU Yong-mao, FAN Shun-jie. Modeling of bulk propylene polymerization in loop reactor and MFR prediction[J]. Journal of System Simulation, 2001, 13(Suppl): 21 - 23.)
- [3] 范顺杰, 徐用懋. 本体法聚丙烯 CSTR 建模研究[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2000, 40(1): 132 - 136. (FAN Shun-jie, XU Yong-mao. Modeling of bulk propylene polymerization in CSTR [J]. Journal of Tsinghua University (Natural Science), 2000, 40(1): 132 - 136.)
- [4] 韦建利, 范顺杰, 徐用懋. 聚丙烯牌号切换动态过程建模及仿真研究[J]. 系统仿真学报, 2001, 13(增刊): 140 - 142. (WEI Jian-li, FAN Shun-jie, XU Yong-mao. Dynamic modeling and simulation of the grade transition for polypropylene [J]. Journal of System Simulation, 2001, 13(Suppl): 140 - 142.)
- [5] 崔波, 张青瑞, 李亚宁, 等. 聚丙烯环管反应器的模拟与参数在反应器内的分布[J]. 化学工业与工程, 1996, 13(4): 1 - 8. (CUI Bo, ZHANG Qing-rui, LI Ya-ning, et al. Modeling and parameters distributions in a loop reactor employed for propylene polymerization [J]. Chemical Industry and Engineering, 1996, 13(4): 1 - 8.)
- [6] 崔波, 马青, 曹长青, 等. 聚丙烯环管反应器的动力学特征[J]. 化学反应工程与工艺, 1996, 12(3): 263 - 270. (CUI Bo, MA Qing, CAO Chang-qing, et al. Kinetic characteristics of the tubular loop reactor for propylene polymerization[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 1996, 12(3): 263 - 270.)
- [7] ZACCA J J, RAY W H. Modeling of the liquid phase polymerization of olefin in loop reactors[J]. Chem Eng Sci, 1993, 48(22): 3743 - 3765.
- [8] 罗正鸿, 曹志凯, 朱乃靖. 稳态操作下的万吨级聚丙烯环管反应器模型的建立[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2005, 44(3): 395 - 398. (LUO Zheng-hong, CAO Zhi-kai, ZHU Nai-jing. Simulation in a loop reactor for polypropylene under a steady operating condition [J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2005, 44(3): 395 - 398.)
- [9] 罗正鸿, 曹志凯, 朱乃靖. 稳态操作下万吨级聚丙烯环管反应器模型的考核与分析[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2005, 44(4): 534 - 537. (LUO Zheng-hong, CAO Zhi-kai, ZHU Nai-jing. An analysis on model of a loop reactor for polypropylene under a steady operating condition [J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2005, 44(4): 534 - 537.)
- [10] 罗正鸿, 郑屹, 曹志凯, 等. 稳态操作下的聚丙烯液相本体环管反应器中模拟[J]. 石油学报(石油加工), 2006, 22(6): 85 - 91. (LUO Zheng-hong, ZHENG Yi, CAO Zhi-kai, et al. Simulation for liquid phase bulk propylene polymerization in loop reactor at steady operation condition [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2006, 22(6): 85 - 91.)
- [11] 王静, 罗正鸿, 郑屹, 等. 非稳态操作条件下的聚丙烯液相环管反应器中微观模拟[J]. 石油学报(石油加工), 2007, 23(3): 70 - 74. (WANG Jing, LUO Zheng-hong, ZHENG Yi, et al. Micro-simulation for propylene polymerization under non-steady operation conditions in liquid phase loop reactors [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2007, 23(3): 70 - 74.)
- [12] ZACCA J J, DEBLING J A, RAY W H. Reactor residence time distribution effects on the multistage polymerization of olefin I Basic principles and illustrative examples, polypropylene[J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51(21): 4859 - 4865.

作者简介:

罗正鸿(1972 -), 男, 工学博士, 从事化学反应工程和聚合反应工程研究;
郑屹(1980 -), 男, 硕士研究生, 从事聚合反应工程研究;
温少桦(1981 -), 男, 硕士研究生, 从事聚合反应工程模拟的研究。